

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-182141

(43)Date of publication of application : 07.07.1998

(51)Int. Cl. C01B 33/38

C08J 9/04

C08K 3/34

C08L101/00

(21)Application number : 08-343900

(71)Applicant : SUMITOMO BAKELITE CO LTD

(22)Date of filing : 24.12.1996

(72)Inventor : TERA0 MASARU
YOSHIDA SHINGO

(54) THERMALLY EXPANDABLE MATERIAL AND FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION
CONTAINING THE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermally expandable material having high expandability even in a state of a small particle size and obtain a flame-retardant resin composition containing the material by inserting a foaming agent having a decomposition initiation temperature higher than a specific level between the layers of a laminar silicate having a specific particle diameter.

SOLUTION: This thermally expandable material having an expansion initiation temperature of $\geq 150^{\circ}\text{C}$ is produced by inserting (A) a foaming agent having a decomposition initiation temperature of $\geq 100^{\circ}\text{C}$ between the layers of (B) a laminar silicate having a particle diameter of $\leq 100\mu\text{m}$. The foaming agent A is preferably inserted into the laminar silicate B in an amount of 3-60wt.%, especially 5-20wt.%. There is no particular restriction on the kind of the laminar silicate B and conventional silicate available in the market may be used. The silicate is e.g. smectite compound such as montmorillonite, hectorite and kaolinite. There is no particular restriction on the kind of the foaming agent A and commercially available conventional material such as azo compound, diazo compound, azide compound or triazine compound may be used as the agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-182141

(43) 公開日 平成10年(1998)7月7日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 1 B 33/38

C 0 1 B 33/38

C 0 8 J 9/04

C 0 8 J 9/04

C 0 8 K 3/34

C 0 8 K 3/34

C 0 8 L 101/00

C 0 8 L 101/00

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-343900

(22) 出願日

平成8年(1996)12月24日

(71) 出願人 000002141

住友パークライト株式会社

東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 寺尾 賢

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

パークライト株式会社内

(72) 発明者 吉田 真吾

東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友

パークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 熱膨張性材料及びそれを含む難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明は加熱されることにより有害ガスを発生することなく、顕著に膨張する熱膨張性材料及びそれを含む難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【解決手段】 粒径100ミクロン以下の層状ケイ酸塩

(A) の層間に分解開始温度100℃以上の発泡剤

(B) を挿入して得られる膨張開始温度150℃以上の熱膨張性材料及び樹脂100重量部に対して本発明の熱膨張性材料を5～100重量部含む難燃樹脂組成物。

(2)

特開平10-182141

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒径100ミクロン以下の層状ケイ酸塩(A)の層間に分解開始温度100℃以上の発泡剤(B)を挿入して得られる膨張開始温度150℃以上の熱膨張性材料。

【請求項2】 樹脂100重量部に対して、請求項1記載の熱膨張性材料5～100重量部を含むことを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子材料の他の特性を低下することなく、難燃性を著しく向上させる新規な熱膨張性材料及びそれを含む難燃性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】一般に高分子材料は、機械的性質、耐熱性、電気的性質及び成形性などの点で優れた特性を有しており、電機部品、自動車用部品、精密機械部品などの一般産業に広く使用されている。しかしながら、これらの高分子材料は比較的燃焼しやすいといった欠点を有している。高分子材料に難燃性を賦与する方法としては、ハロゲン含有難燃剤、リン含有難燃剤、チッソ含有難燃剤などを添加する方法が数多く提案されているが、従来の難燃剤では優れた難燃性を賦与するものの、高分子材料が本来有する優れた機械的性質、電気的性質及び加工性などを低下させる点で満足できない。又、ハロゲン含有難燃剤は優れた難燃性を賦与するものの、燃焼した際に有害ガスの発生及び環境破壊の問題も有している。

【0003】上記の問題を解決するために、最近、高分子材料に熱膨張性の材料を添加し、それが燃焼時に膨張して殻を形成して断熱作用、可燃性ガスの遮断などの効果で難燃性を向上させる手法が注目されている。例えば、特開平6-25476号公報、特開平7-258477号公報等で膨張性黒鉛を用いて高分子材料の難燃性を向上させることが知られている。しかし、膨張性黒鉛で難燃性を向上させる場合、①難燃性が向上するためには比較的大きな粒径の膨張性黒鉛が必要なため、成形物の外観が著しく悪化する、②膨張性黒鉛は層間に硫酸根を含むため、燃焼時に硫酸ガスを発生する、③膨張性黒鉛の層間の硫酸根が高分子材料を劣化させる等の問題点がある。これまで成形外観、機械特性、難燃性のすべて満足するような熱膨張性材料は開発されていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は加熱されることにより有害ガスを発生することなく、100ミクロン以下の小さな粒径でも膨張性の高い熱膨張性材料及びそれを含む難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は熱膨張性材料について種々検討を行った結果、分解開始温度が100

℃以上の発泡剤を粒径100ミクロン以下の層状ケイ酸塩の層間に挿入すると、150℃以上で膨張開始する熱膨張性材料が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。本発明の熱膨張性材料は顕著な膨張性を有するため、粒径が100ミクロン以下でも難燃性を向上させる効果を有している。即ち本発明は、粒径100ミクロン以下の層状ケイ酸塩(A)に対して、分解開始温度100℃以上の発泡剤(B)を挿入して得られる膨張開始温度150℃以上の熱膨張性材料及び樹脂100重量部に対して本発明の熱膨張性材料を5～100重量部含む難燃性樹脂組成物に関するものである。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる粒径100ミクロン以下の層状ケイ酸塩(A)は、層間に挿入した分解開始温度100℃以上の発泡剤がガス化する際、隔壁となり、それ自体が膨張する重要な成分である。本発明で用いられる粒径100ミクロン以下の層状ケイ酸塩は特に限定されるものでなく通常市販品を使用できる。例えばスメクタイト系化合物のモンモリロナイト、ヘクトライト、サボナイト、カオリナイト、バーミキュライト、ハイドロタルサイト、層状ポリケイ酸塩等が挙げられる。又、予め有機化合物を挿入したスメクタイト系化合物が挙げられる。層状ケイ酸塩は100ミクロン以下の粒径が好ましく用いられ、100ミクロン以上であると樹脂に分散したときの外観が悪化する。層状ケイ酸塩の粒径は0.1～50ミクロンがより好ましく、層状ケイ酸塩の粒径が0.1ミクロン以下であると、その層間へ発泡剤を挿入するのが困難となる。更に好ましくは層状ケイ酸塩の粒径が1～30ミクロンである。

【0007】本発明で用いられる分解開始温度100℃以上の発泡剤(B)は、層状ケイ酸塩の層間に挿入され、加熱されることによりガス化して体積を増やし、層状ケイ酸塩の層間を広げる作用を有する重要な成分である。層間に挿入される材料としては加熱される温度で急激にガス化することが必要であるため、発泡剤が好ましく用いられる。本発明で用いられる分解開始温度100℃以上の発泡剤(B)は特に限定されるものでなく通常市販品を使用できる。例えばアゾ化合物、ジアゾ化合物、ニトロソ化合物、アジ化合物、テトラゾール誘導体、トリアジン誘導体、セミカルバジド誘導体、尿素誘導体、グアニジン誘導体、炭酸塩、重炭酸塩、亜硝酸塩等が挙げられる。これらの中でもハロゲン、硫黄などを含まない発泡剤が腐食性ガスを発生しないので好ましい。発泡剤の分解開始温度は、熱膨張性材料となった時の膨張開始温度に関連するため非常に重要である。本発明で用いられる発泡剤の分解開始温度は100℃以上であり、好ましくは150℃以上である。

【0008】層間の発泡剤の分解開始温度が低いと得られた熱膨張性材料が混練温度で膨張を開始するといった問題点が生じる。発泡剤の分解開始温度は、層状ケイ酸

(3)

特開平10-182141

塩の層間に挿入されると水素結合、イオン結合、双極子相互作用等の相互作用で高くなると考えられ、発泡剤単体の分解開始温度は熱膨張性材料の分解開始温度と異なってくる。そのため分解開始温度100℃以上の発泡剤を用いた熱膨張性材料は150℃以上で膨張するようになる。又、分解開始温度100℃以上の発泡剤(B)は層状ケイ酸塩に3~60wt%挿入されるのが好ましく、より好ましくは3~30wt%、更に好ましくは5~20wt%である。層状ケイ酸塩の層間に挿入される分解開始温度100℃以上の発泡剤(B)が3%下回ると膨張効果が少なく、60%を上回っても膨張効果はあまり変化しない。

【0009】粒径100ミクロン以下の層状ケイ酸塩(A)の層間に分解開始温度100℃以上の発泡剤(B)を挿入する方法は、水に分散させた層状ケイ酸塩(A)に水溶性の発泡剤を添加して攪拌する方法、液状の発泡剤(B)に層状ケイ酸塩(A)を添加し攪拌する方法、融点以上に加熱して液状にした発泡剤(B)に層状ケイ酸塩(A)を添加して攪拌する方法、有機溶剤に溶解した発泡剤(B)に層状ケイ酸塩(A)を添加して攪拌する方法などが挙げられる。より好ましい方法としては、融点以上あるいは有機溶剤に溶解した発泡剤(B)に予め有機化合物を挿入したスメクタイト化合物を添加して攪拌する方法が挙げられる。発泡剤が液状であると層状ケイ酸塩の層間に挿入するのが容易となるため好ましい。このような方法で層状ケイ酸塩(A)の層間に発泡剤(B)を挿入した後、得られた生成物を濾過し、乾燥して熱膨張性材料を得る。

【0010】熱膨張性材料の膨張開始温度はベース樹脂の混練温度以上であることが必要である。熱膨張性材料をエチレン- α オレフィン共重合体に添加する場合は150℃以上で膨張することが好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン系樹脂に添加する場合は200℃以上で膨張することがより好ましく、ポリアミド系樹脂に添加する場合は250℃以上で膨張するのが更に好ましい。本発明の熱膨張性材料を添加して難燃性を向上させる樹脂は、例えばポリオレフィン系樹脂のポリエチレン、エチレン系共重合体、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体など、ポリスチレン系樹脂のポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体など、ポリアミド系樹脂などの熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂等が挙げられる。

【0011】本発明の熱膨張性材料は燃焼時に軟化する熱可塑性樹脂に用いると、顕著な膨張効果が得られるため好ましい。これらの樹脂は熱膨張性材料とリン化合物、窒素化合物を併用すると難燃性改良の効果がより向上する。リン化合物としてはリン酸エステル化合物、ポリリン酸アンモニウム類、赤燐等が挙げられ、窒素化合

物としてはメラミン等のトリアジン化合物が挙げられる。本発明の熱膨張性材料は樹脂100重量部に対して、熱膨張性材料5~100重量部配合することが好ましく、より好ましくは熱膨張性材料10~50重量部、更に好ましくは15~30重量部である。

【0012】本発明の(A)成分である層状ケイ酸塩の粒径は、100ミクロン以下でなければならない。層状ケイ酸塩の粒径が100ミクロンを上回ると得られた熱膨張性材料を樹脂に配合した際、成形外観が悪化する。本発明の(B)成分である発泡剤の分解開始温度は100℃以上でなければならない、発泡剤の分解開始温度が100℃を下回ると得られた熱膨張性材料が150℃以下で膨張するようになり、混練時に膨張してしまう。本発明の難燃性樹脂組成物は熱膨張性材料を5~100重量部の範囲で配合する。熱膨張性材料が5重量部を下回ると難燃性改良の効果が出ず、100重量部を上回るとベース樹脂の機械特性が顕著に低下してしまう。熱膨張性材料は150℃以上で膨張開始することが好ましく、膨張開始温度が150℃を下回ると樹脂に混練した際に膨張を開始してしまう。このように本発明の熱膨張性材料は、従来の膨張性黒鉛、熱膨張性マイクロカプセルでは得られなかった顕著な熱膨張性を有する熱膨張性材料及びそれを含む難燃性樹脂組成物が得られる。

【0013】本発明の熱膨張性材料は粒径が100ミクロン以下でも顕著な膨張性を有している。その理由として粒径100ミクロン以下の層状ケイ酸塩(A)の層間に含まれる分解開始温度100℃以上の発泡剤(B)が加熱されるとガス化して体積が急激に増加するため、層間が大きく広げられる。このように分解開始温度100℃以上の発泡剤(B)のガス化により層状ケイ酸塩の層間が大きく押し広げられるため、顕著な熱膨張性を有する材料を得ることが可能となった。また、本発明の熱膨張性材料を含む樹脂組成物の難燃性は、燃焼時に熱膨張性材料が顕著に膨張して断熱効果を有するため向上した。本発明の難燃性樹脂組成物は用途、目的に応じて他の配合剤、例えばタルク、マイカ、炭酸カルシウム、ワラスナイトのような無機充填剤、カップリング剤あるいはガラス繊維、カーボン繊維等のような補強剤、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機水和物、難燃助剤、架橋剤、制電剤、安定剤、顔料、離型剤、エラストマー等の耐衝撃改良剤等を配合することができる。

【0014】

【実施例】以下実施例により、本発明を説明する。熱膨張性材料の膨張性は常温での比容積(ml/g)と加熱後の比容積の差で評価し、電気炉で予め700℃に加熱した石英ビーカーに熱膨張材料を1g投入して、すばやく700℃に加熱した電気炉に1分間入れた後、外に取り出し、室温になるまで徐冷する。その後、膨張した材料のゆるみ見かけ比重(g/ml)を測定、比容積= $1/\text{ゆるみ見かけ比重}$ 、とした。加熱していない膨張材料

(4)

特開平10-182141

の比容積も同様の方法で求め、膨張性＝加熱後の比容積－室温での比容積、として求めた。発生ガスについてはイオンクロマト法により測定し、混練機などを腐食する有害ガスを発生するものを×、発生しないものを○とした。今回の実施例では混練温度200℃であるので熱膨張性材料の膨張性を調べるため、200℃の電気炉で1分間処理して、膨張の有無を目視で（○：膨張していない、×：膨張した）判断した。

【0015】又、本発明の熱膨張性材料を樹脂に配合した際、引張試験はASTM-D638、曲げ試験はASTM D-790、酸素指数はASTM-D2863、燃焼試験はUnderwriters Laboratories 社の安全標準UL94（○：燃焼時間10秒以内 △：10秒以上燃焼 ×：全焼）によって測定し、成形外観は目視（○：良好、×：粒有り）で判断した。

（熱膨張性材料の製造方法）層状ケイ酸塩（A）としてモンモリロナイト〔クニピアーフ；クニミネ工業（株）製 平均粒子径30ミクロン〕、予め層間を有機化処理したモンモリロナイト〔エスベン；（株）豊潤洋行製 平均粒子径40ミクロン〕及び〔オルガナイト；（株）豊潤洋行製 平均粒子径40ミクロン〕、カオリン〔カオリンJP-100；土屋カオリン工業（株）製 平均粒子径5ミクロン〕を用いた。分解開始温度100℃以上の発泡剤（B）としては、尿素、アゾジカルボンアミド、アゾベンゼン、ヒドラジンを用いた。

【0016】実施例1

モンモリロナイト（クニピアーフ）100gを水2400gに分散し、80℃に加熱する。この80℃のモンモリロナイト分散水溶液に尿素を15g添加し、12mlの塩酸を加えて60分間攪拌した。さらにこれを十分洗浄した後、濾過して得られた生成物を100℃で24h乾燥して得られる熱膨張性材料A。

実施例2

トルエン487.5gにアゾジカルボンアミド12.5gを溶解した後、更に予め層間を有機化したモンモリロナイト（エスベン）100gを添加して攪拌した。これを濾過して得られた生成物を100℃で24h乾燥して得られる熱膨張性材料B。

実施例3

80℃で加熱し融解したアゾベンゼン500gに予め層間を有機化したモンモリロナイト（オルガナイト）を100g添加して攪拌した。これを濾過して得られた生成物を100℃で24h乾燥して得られた熱膨張性材料C。

実施例4

カオリン100gを水2400gに分散し、80℃に加熱する。この80℃カオリン分散水溶液にヒドラジン15gを添加して攪拌した。これを濾過して得られた生成物を100℃で24h乾燥して得られる熱膨張性材料D。

【0017】比較例1

市販の膨張性黒鉛〔EXP-G 8099；中央化成（株）製〕を平均粒子径100ミクロンに粉碎して用いた。

比較例2

市販の膨張性黒鉛〔EXP-G 8099；中央化成（株）製〕を平均粒子径50ミクロンに粉碎して用いた。

比較例3

市販の膨張性マイクロカプセル〔松本油脂（株）製 平均粒子径15ミクロン〕をそのまま用いた。

【0018】

【表1】

(5)

特開平10-182141

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
膨張材料	熱膨張性材料 A	熱膨張性材料 B	熱膨張性材料 C	熱膨張性材料 D
平均粒子径 (ミクロン)	35	45	45	10
膨張性 (ml/g)	80	110	100	70
発生ガス	○	○	○	○
200℃ での膨張性	○	○	○	○

【0019】

【表2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
膨張材料	熱膨張性黒鉛①	熱膨張性黒鉛②	熱膨張性マイクロナード
平均粒子径 (ミクロン)	50	100	15
膨張性 (ml/g)	40	10	測定不能
発生ガス	×	×	○
200℃ での膨張性	○	○	×

【0020】ポリオレフィン系樹脂は、ポリエチレン〔PE；日本ユニカー（株）製 NUC-9060〕を使用し、混練温度200℃で行った。ポリスチレン系樹脂は、ポリスチレン〔PS；ダイセル化学工業（株）製 R70〕を使用し、混練温度200℃で行った。熱膨

張性材料は実施例1～4及び比較例1～3に挙げたものを使用した。又、リン化合物として赤リン〔燐化学工業（株）製 ノーバエクセル ST-140〕、ポリリン酸アンモニウム〔APP；住友化学（株）製〕を併用した。

(6)

特開平10-182141

【0021】

【表3】

	実施例	5	6
配 合 ・ 重 量 部	P B	1 0 0	1 0 0
	熱膨張性材料 A	3 0	
	熱膨張性材料 B		2 0
	赤リン	5	
	A P P		1 5
性 能	酸素指数	35.8	33.9
	引張強度 (Kg/cm ²)	100	115
	引張伸度 (%)	350	430
	U L 9 4 1 回 目 着 火	○	○
	2 回 目 着 火	○	○
	成形外観	○	○

【0022】

【表4】

	実施例	7	8
配 合 ・ 重 量 部	P S	1 0 0	1 0 0
	熱膨張性材料 C	3 0	
	熱膨張性材料 D		2 0
	赤リン	5	
	A P P		1 5
性 能	酸素指数	35.8	33.9
	曲げ強度 (Kg/cm ²)	350	440
	曲げ弾性率 (Kg/cm ²)	12000	15000
	U L 9 4 1 回 目 着 火	○	○
	2 回 目 着 火	○	○
	成形外観	○	○

【0023】

【表5】

(7) 特開平10-182141

	比較例	4	5	6	7
配合・重量部	P E	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	熱膨張性材料 A			3	
	熱膨張性材料 B				1 2 0
	熱膨張性マイクロバブル		3 0		
	赤リン	5		5	
	A P P		1 5		1 5
性能	酸素指数	21.8	19.8	21.0	34.1
	引張強度 (Kg/cm2)	145	60	140	65
	引張伸度 (%)	580	90	590	140
	U L 9 4 1 回目着火	△	×	△	○
	2 回目着火	×	×	×	○
	成形外観	○	×	○	○

【0024】 【表6】

	比較例	8	9	1 0	1 1
配合・重量部	P S	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0
	A B S				
	熱膨張性材料 C			3	
	熱膨張性材料 D				1 2 0
	E X P - G 8 0 9 9 ①		3 0		
	赤リン	5		5	
性能	A P P		1 5		1 5
	酸素指数	21.8	30.9	22.6	31.9
	曲げ弾性率 (Kgf/cm2)	20000	11000	18000	5900
	U L 9 4 1 回目着火	×	○	×	○
	2 回目着火	×	○	×	○
	成形外観	○	×	○	○

【0025】 表から明らかなように、本発明の熱膨張性材料は加熱されると有害ガスを発生することなく顕著な膨張性を示す材料であり、この膨張性材料を含む樹脂組成物はノンハロゲンで難燃性が向上し、機械特性の低下、成形外観の悪化しない材料である。